

US 4,250,070

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 003 516
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 79100168.8

(51)

Int. Cl.²: **C 08 L 101/06, C 08 L 29/12,**
C 14 C 11/00

(22)

Anmeldetag: 19.01.79

(30)

Priorität: 26.01.78 DE 2803258

(71)

Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft, Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 22.08.79
Patentblatt 79/17

(72)

Erfinder: **Ley, Gregor, Dr., In den Trankstuecken, D-6719 Wattenheim (DE)**
Erfinder: **Penzel, Erich, Dr., Carl-Bosch-Strasse 86, D-6700 Ludwigshafen (DE)**
Erfinder: **Rebafka, Walter, Dr., Schuetzenstrasse 4, D-6901 Eppelheim (DE)**
Erfinder: **Bott, Kaspar, Dr., Rieslingweg 4, D-6706 Wachenheim (DE)**

(84)

Benannte Vertragsstaaten: **BE CH DE FR GB IT NL SE**

(54)

Wässrige Dispersionen von Carbonylgruppen aufweisenden Copolymerisaten, die Hydrazinderivate enthalten.

(57)

Diese Erfindung betrifft wässrige Dispersionen von Carbonylgruppenaufweisenden Copolymerisaten, die je Mol Carbonylgruppe 0,02 bis 1 Mol organische Hydrazinderivate mit mindestens 2 Hydrazinresten enthalten, und einen Gehalt von 0,0002 bis 0,02 Mol, bezogen auf 1 Mol der Hydrazinderivate, an Schwermetallionen aufweisen. Die Dispersionen können vor allem als besonders leicht vernetzende Überzugs-, Imprägnier- oder Beschichtungsmittel, z. B. als Bindemittel für Faservliese sowie zum Veredeln von Leder verwendet werden.

EP 0 003 516 A1

BASF. Aktiengesellschaft

O. Z. 0050/033017

Wäßrige Dispersionen von Carbonylgruppen aufweisenden Copolymerisaten, die Hydrazinderivate enthalten

- 5 Wäßrige Dispersionen von Carbonylgruppen aufweisenden Copolymerisaten sind schon lange bekannt. Sie können beispielsweise Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester, Vinylester wie Vinylacetat und/oder Vinylpropionat, Vinylhalogenide wie Vinylchlorid und/oder Vinylidenchlorid, vinylaromatische Verbindungen besonders Styrol und/oder
- 10 gegebenenfalls 1,3-Diene, wie besonders Butadien als Hauptmonomere einpolymerisiert enthalten. Die Ketogruppen der bekannten Carbonylgruppen aufweisenden Copolymerisate leiten sich z.B. von einpolymerisierten Alkyl-vinylketonen wie besonders Vinyl-methylketon, Vinyl-äthylketon und/oder
- 15 Vinyl-n-butylketon, von einpolymerisierten Ketocarbonsäurevinylestern aliphatischer Mono- und/oder Dicarbonsäuren mit meist 4 bis 8 C-Atomen, wie Lävulinsäure, γ , γ -Dimethyl- σ -ketocaprinsäure und Acetessigsäure, N-Vinylamiden aliphatischer Ketocarbonsäuren mit 4 bis 8 C-Atomen und/
- 20 oder von α , β -monoolefinisch ungesättigten Aldehyden mit 3 bis 4 C-Atomen wie Acrolein, Methacrolein, Crotonaldehyd oder Zimtaldehyd ab. Derartige Copolymerisat-Dispersionen können auch Zusätze an organischen Hydrazinderivaten wie besonders polyfunktionellen Carbonsäurehydraziden, z.B.
- 25 Dihydrazide aromatischer oder aliphatischer Carbonsäuren

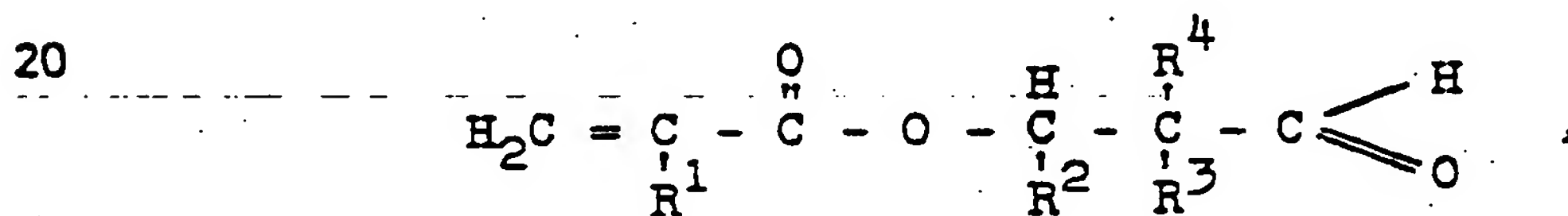
Wd/Fe

wie Phthalsäuredihydrazid, Isophthalsäuredihydrazid, Terephthalsäuredihydrazid, Oxalsäuredihydrazid, Sebacinsäuredihydrazid oder Polyhydrazide, die sich von Polycarbonsäuren ableiten, enthalten (vgl. DE-OS 1 495 706). Solche Gemische enthalten im allgemeinen 30 bis 65, insbesondere 45 bis 50 Gew.-% an Copolymerisaten der genannten Art und können für die Anstrichfarben- und Klebstoffindustrie sowie zum Behandeln von Leder, Textilien und Papier verwendet werden. Der Gehalt an Hydraziden wirkt dabei als Vernetzungsmittel und die Vernetzung findet insbesondere nach der Filmbildung aus den Dispersionen bei Raumtemperatur rasch statt. Ein Nachteil dieser bekannten Gemische besteht jedoch vor allem darin, daß bei der Lagerung aus den Hydrazinderivaten durch Hydrolyse freies Hydrazin gebildet wird, das wegen seiner Giftigkeit stört.

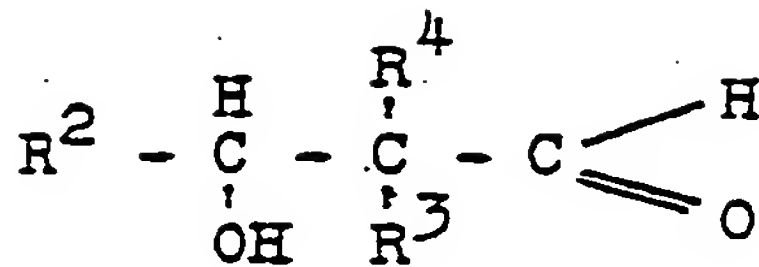
Es wurde nun gefunden, daß wäßrige Dispersionen von Carbonylgruppen aufweisenden Copolymerisaten, die je Mol Carbonylgruppe aufweisenden Copolymerisaten, die je Mol Carbonylgruppe 0,02 bis 1 Mol organische Hydrazinderivate mit mindestens 2 Hydrazinresten enthalten, vorteilhafte Eigenschaften aufweisen, wenn sie einen Gehalt von 0,0002 bis 0,2 Mol, bezogen auf 1 Mol der Hydrazinderivate, an Schwermetallionen enthalten. Durch den Gehalt an Schwermetallsalzen wird insbesondere erreicht, daß sich in den die Hydrazinderivate enthaltenden wäßrigen Dispersionen der Carbonylgruppen aufweisenden Copolymerisate kein störender Gehalt an freiem Hydrazin bei der Lagerung bildet. Außerdem wird durch diesen Gehalt die Vernetzungsreaktion in den aus den Gemischen gebildeten Filmen nicht nachteilig beeinflusst (beschleunigt), so daß ein Tempern von Substraten, die mit den Gemischen beschichtet, überzogen oder imprägniert sind, im allgemeinen bei niedrigen Temperaturen vorgenommen werden kann. Es ist überraschend, daß Überzüge, Beschichtungen und Imprägnierungen, die unter Verwendung der neuen

Gemische hergestellt sind, keine verminderte Alterungsbeständigkeit und keine verminderte Lichtbeständigkeit aufweisen.

- 5 Die für die Herstellung der neuen Gemische eingesetzten wäßrigen Dispersionen der Carbonylgruppen aufweisenden Copolymerisate olefinisch ungesättigter Monomere können in üblicher Weise durch Emulsions-Copolymerisation von Carbonylgruppen aufweisenden mono-olefinisch ungesättigten
- 10 Monomeren mit anderen olefinisch ungesättigten Monomeren hergestellt werden. Ihr Anteil, bezogen auf die gesamten Monomeren, beträgt meist 0,1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.%, bezogen auf die gesamten Monomeren. Von besonderem Interesse sind Acrolein, Diacetonacrylamid, Formylstyrol, Vinyl-alkylketone mit 4 bis 7 C-Atomen, wie besonders Vinylmethylketon und/oder (Meth)acryloxy-alkylpropanale der allgemeinen Formel (I).



- in der R^1 für -H oder $-\text{CH}_3$, R^2 für -H oder einen 1 bis 3 C-Atome enthaltenden Alkylrest, R^3 für einen 1 bis 3 C-Atome enthaltenden Alkylrest und R^4 für einen 1 bis 4 C-Atome enthaltenden Alkylrest stehen. Derartige (Meth)acryloxy-alkylpropanale können nach dem Verfahren der älteren Patentanmeldung P 27 22 097.9 (O.Z. 32 591) durch
- 30 Veresterung von β -Hydroxyalkylpropanalen der allgemeinen Formel (II)



- 5 in der R^2 , R^3 und R^4 die für die allgemeine Formel (I) angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart von indifferenten Verdünnungsmitteln sowie geringen Mengen Sulfonsäuren und Mineralsäuren bei Temperaturen von 40 bis 120, insbesondere
- 10 von 60 bis 90°C hergestellt sein. Als Ketogruppen tragende Monomere kommen ferner Acrylamidopivalinaldehyd, Methacrylamidopivalinaldehyd, 3-Acrylamidomethyl-anisaldehyd, Diacetonacrylat, Acetonylacrylat, Diacetonmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylatacetlyacetat und Butandiolacrylat-
- 15 acetlyacetat in Frage. Als olefinisch ungesättigte Comonomere für die Herstellung der Carbonylgruppen aufweisenden Copolymerisat-Dispersionen, die meist in Mengen von 80 bis 99,9, vorzugsweise von 85 bis 98 Gew.% eingesetzt sind, kommen vorzugsweise die Acryl- und Methacrylsäure-
- 20 ester von 1 bis 8, insbesondere von 1 bis 4 C-Atome enthaltenden Alkanolen, wie Methylalkohol, Äthylalkohol, Isopropylalkohol, Isobutylalkohol, n-Butylalkohol und 2-Äthylhexylalkohol und/oder vinylaromatische Monomere, wie besonders Styrol, und/oder 1,3-Diene, wie besonders
- 25 1,3-Butadien, und/oder Vinylester meist 1 bis 12 C-Atome enthaltender Alkan-mono-carbonsäuren, wie besonders Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-n-butytrat und Vinyllaurat sowie ferner Vinylhalogenide, wie besonders Vinylchlorid und Vinylidenchlorid, Alkylester von monoolefinisch un-
- 30 sättigten Dicarbonsäuren, wie Di-n-butyl-maleinsäureester und -fumarsäureester in Betracht. Die Carbonylgruppen aufweisenden Copolymerisate können zusätzlich in geringen Mengen, die meist zwischen 0,5 und 10, insbesondere zwischen 0,5 und 5 Gew.%, bezogen auf die gesamten Monomeren,
- 35 liegen, α , β -monoolefinisch ungesättigte Mono- und/oder

Dicarbonsäuren, die meist 3 bis 5 C-Atome enthalten und/oder deren gegebenenfalls an den Stickstoffatomen substituierte Amide, wie besonders Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-n-Butoxymethylmethacrylamid, Maleinimid, Maleinsäurediamid sowie ferner monoolefinisch ungesättigte Sulfonsäuren, wie insbesondere Vinylsulfonsäure, Methacrylamidopropansulfonsäure einpolymerisiert enthalten. Als Comonomeres in Mengen von meist 5 bis 40, insbesondere von 10 bis 30 Gew.%, bezogen auf die gesamten Monomeren, kommt außerdem auch Acrylnitril und/oder Methacrylnitril in Frage. Die wäßrigen Dispersionen der Carbonylgruppen enthaltenden Copolymerisate können in üblicher Weise hergestellt sein und die üblichen Dispersierhilfsmittel, wie besonders anionische und/oder nicht-ionische Emulgatoren in den üblichen Mengen von meist 0,2 bis 3 Gew.%, bezogen auf die Menge des Copolymerisats, enthalten. Derartigen Emulgatoren sind z.B. Natriumdialkylsulfosuccinate, Natriumsalze von sulfatierten Ölen, Natriumsalze von Alkylsulfonsäuren, Natrium-, Kalium- und Ammoniumalkylsulfate, Alkalisalze von Sulfonsäuren, oxäthylierte C₁₂- bis C₂₄-Fettalkohole und oxäthylierte Alkylphenole sowie ferner oxäthylierte Fettsäuren und/oder oxäthylierte Fettamide, ferner Natriumsalze von Fettsäuren, wie Natriumstearat und Natriumoleat. Anstelle der anionischen und gegebenenfalls zusätzlich zu nicht-ionischen Emulgatoren der genannten Art können die wäßrigen Dispersionen der Carbonylgruppen enthaltenden Copolymerisate in manchen Fällen auch üblich kationische Emulgatoren wie C₁₂₋₁₈ (C₁₋₄)₃-ammoniumchloride enthalten. Zu der Herstellung von wäßrigen Dispersionen von Copolymerisaten von (Meth)acryloxy-alkylpropanalen der oben angegebenen allgemeinen Formel (I) mit den Hauptmonomeren der oben angegebenen Art bei der in an sich üblicher Weise in wäßriger Emulsion

unter Verwendung von Emulgatoren der angegebenen Art polymerisiert wird, arbeitet man meist bei Temperaturen von 40 bis 90°C unter Verwendung von meist 0,05 bis 2 Gew.%, bezogen auf die gesamten Monomeren, an üblichen Radikal-

5 bildenden Polymerisationsinitiatoren, wie besonders Wasserstoffperoxid und/oder Persulfaten, wie Ammoniumpersulfat, Kaliumpersulfat und Natriumpersulfat. Auch Gemische von Wasserstoffperoxid und/oder Persulfaten der genannten Art mit Reduktionsmitteln, z. B. Natriumformaldehydsulfoxylat,

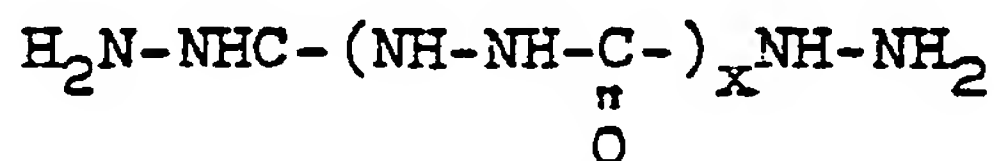
10 d.h. übliche Redox-Katalysatoren, kommen hierfür in Frage.

Die Menge der organischen Hydrazinderivate soll je Mol der in den Copolymerisaten enthaltenen Carbonylgruppen 0,02 bis 1, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Mol betragen. Die organischen Hydrazinderivate sollen mindestens 2 Hydrazinreste

15 enthalten und sie können sich mit Vorteil von gesättigten aliphatischen Dicarbonsäuren ableiten. Von besonderem Interesse sind 2 bis 10 C-Atome enthaltende aliphatische Carbonsäuredihydrazide. Geeignete Dihydrazide dieser Art

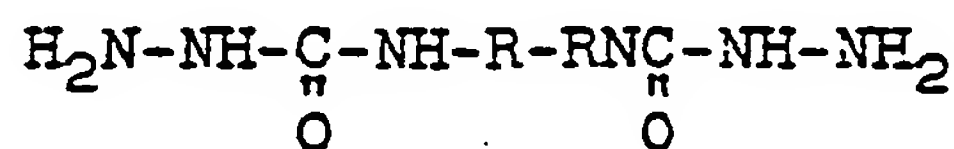
20 sind insbesondere Oxalsäuredihydrazid, Malonsäuredihydrazid, Bernsteinsäuredihydrazid, Glutarsäuredihydrazid, Adipinsäuredihydrazid und/oder Sebacinsäuredihydrazid. Sehr gut geeignet sind auch Polyhydrazide der Kohlensäure, z. B. Kohlensäuredihydrazid und Verbindungen der allgemeinen

25 Formel III



in der x für 1 bis 5, vorzugsweise für 1 bis 3 steht, sowie

30 Bis-semicarbazide, insbesondere aliphatische, cycloaliphatische Bis-semicarbazide der allgemeinen Formel IV



35

in der -R- für geradkettige oder verzweigte aliphatische Reste mit 2 bis 7 C-Atomen oder für einen 6 bis 8 C-Atome enthaltenden carbocyclischen Rest, z.B. den o-, m- oder p-Phenylen- oder einen Toluylenrest oder einen Cyclohexyliden- oder Methylcyclohexylidenrest steht. Geeignet sind ferner Polyhydrazide aromatischer Polycarbonsäuren, wie die Dihydrazide der Phthalsäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure sowie die Dihydrazide, das Trihydrazid und das Tetrahydrazid der Pyromellithsäure. Geeignet sind beispielsweise auch Polyhydrazide von Polyacrylsäuren, die je Molekül mindestens 2 Hydrazidgruppen, meist 20 bis 100 Hydrazidgruppen, aufweisen, ferner Trihydrazide, wie Nitrilotriessigsäuretrihydrazid und Tetrahydrazide, wie Äthylendiamintetraessigsäuretetrahydrazid. Als in Frage kommende Hydrazide seien noch Di- und Trihydrazin-triazin, Thiocarbohydrazid und N,N'-Diaminoguanidin sowie Hydrazinpyridinderivate von der Art des 2-Hydrazino-pyridin-5-carbonsäurehydrazids, des 3-Chlor-2-hydrazinpyridin-5-carbonsäurehydrazids, des 6-Chlor-2-hydrazinpyridin-4-carbonsäurehydrazids und der 2,5-Dihydrazinpyridin-4-carbonsäure und Bis-thiosemicarbazide sowie Bishydrazine von Alkylenbisacrylamiden, Dihydrazinalkane, und Dihydrazine aromatischer Kohlenwasserstoffe wie 1,4-Dihydrazinobenzol, 1,3-Dihydrazinobenzol, 2,3-Dihydrazinnaphthalin sowie Dihydrazide von monoolefinisch ungesättigten Dicarbonsäuren wie Maleinsäuredihydrazid, Fumarsäuredihydrazid und Itaconsäuredihydrazid genannt.

Den Gemischen aus den wäßrigen Dispersionen der Carbonylgruppen aufweisenden Copolymerisate und der organischen Hydrazinderivate mit mindestens 2 Hydrazinresten sollen 0,0002 bis 0,02 Mol, bezogen auf 1 Mol der Hydrazinderivate der Schwermetallionen enthalten, die in Form von Schwermetallsalzen zugesetzt werden. Im allgemeinen zieht man dabei wasserlösliche Schwermetallsalze, insbesondere

Chloride, Sulfate und Acetate, vor. Als Schwermetallsalze kommen insbesondere wasserlösliche Salze des Kupfers, Zinks, Eisens, Chroms, Mangans, Bleis, Vanadins, Kobalts und/oder Nickels in Frage. Wasserlösliche Salze des Kupfers, Eisens, Mangans, Vanadiums und/oder Kobalts sind von besonderem Interesse. Im einzelnen seien genannt Kupfer-II-chlorid, Kupfer-II-sulfat, Zinksulfat, Eisen-III-chlorid, Kobalt-II-chlorid, Mangan-II-chlorid, Blei-II-acetat, Nickel-II-chlorid, Chrom-nitrat, Vanadyl-acetat und Chrom-III-sulfat.

10

Bei der Herstellung der wäßrigen Dispersionen von Carbonylgruppen aufweisenden Copolymerisaten, die organische Hydrazinderivate und Schwermetallionen bzw. -salze enthalten, setzt man die Schwermetallsalze vorzugsweise in Form vorher zubereiteter wäßriger Lösungen im allgemeinen nach der Polymerisation und meist zusammen mit oder nach den Hydrazinderivaten zu.

15

Aus den neuen Dispersionen können Filme hergestellt werden, die bei Raumtemperatur bereits so stark vernetzt sind, daß sie durch Lösungsmittel, wie Dimethylformamid praktisch nicht mehr gelöst, sondern nur schwach angequollen werden. Dies gilt auch für Imprägnierungen, Überzüge und Beschichtungen, die gegebenenfalls mit üblichen Pigmenten pigmentiert sind.

25

Die neuen Dispersionen können beispielsweise als Klebstoffrohstoffe, Zusatzstoffe für hydraulische Bindemittel, Bindemittel für Papierstreichmassen und Faservliese sowie zum Überziehen, Beschichten und/oder Imprägnieren beispielsweise flächiger Gebilde wie Gewebe, Gewirke oder Leder eingesetzt werden.

30

35

Die in den folgenden Beispielen angegebenen Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1

5

In einem mit Rührwerk, Thermometer und Zulaufgefäß ausgestatteten Reaktionsgefäß erhitzt man ein Gemisch aus 7,5 Teilen einer 35 %igen wäßrigen Lösung des Natriumsalzes eines sulfatierten Umsetzungsproduktes von Isooctylphenol mit 25 Mol Äthylenoxid und eine Lösung von 2,5 Teilen Kaliumpersulfat in 220 Teilen Wasser. Zu dieser Lösung läßt man innerhalb von 1 1/2 Stunden eine Emulsion von 375 Teilen Methylacrylat, 90 Teilen n-Butylacrylat, 10 Teilen Acrylsäure und 25 Teilen Acrolein in einem Gemisch aus 15 21,5 Teilen einer 35 %igen wäßrigen Lösung des zuvor angegebenen Emulgators und von 152 Teilen Wasser zufließen. Gleichzeitig läßt man getrennt eine Lösung von 2,5 Teilen Kaliumpersulfat in 100 Teilen Wasser zulaufen. Nach Zulaufende hält man die erhaltene Dispersion noch 2 1/2 Stunden auf 85°C.

20

Nach dem Abkühlen gibt man 200 Teile einer 17,5 %igen wäßrigen Lösung eines Gemisches von 25 % Bernsteinsäuredihydrazid, 50 % Glutarsäuredihydrazid und 25 % Adipinsäuredihydrazid zu. Der pH-Wert wird nun mit Ammoniak auf 4 bis 25 5 gestellt. Anschließend fügt man 0,06 Teile Kupfersulfat zu.

30

Die auf diese Weise erhaltene Dispersion kann praktisch unbegrenzt bei Raumtemperatur gelagert werden, ohne daß darin störende Mengen Hydrazin auftreten. Sie eignet sich beispielsweise zum Beschichten von Leder, wobei gegebenenfalls die hierfür üblichen Pigmente in an sich üblichen Mengen zugesetzt werden können. Ein aus der Dispersion hergestellter Film, der bei Raumtemperatur getrocknet ist, nimmt bei 35

1-tägiger Lagerung in Dimethylformamid 210 % seines Gewichts an diesem Lösungsmittel auf. Wird der pH-Wert der Dispersion vor der Herstellung des Films mit Ammoniak auf 8 bis 9 gestellt, so ergibt sich ein Film, der nach dem Trocknen bei Raumtemperatur und der Lagerung in Dimethylformamid nur 110 % seines Gewichts an diesem Lösungsmittel aufnimmt.

Beispiel 2

10

Man arbeitet wie in Beispiel 1 angegeben, polymerisiert aber ein voremulgiertes Gemisch von 275 Teilen n-Butylacrylat, 165 Teilen Methylmethacrylat, 10 Teilen Acrylsäure und 50 Teilen 8-Hydroxypropylacrylatacetat und stellt den pH-Wert der Dispersion nach der Emulsionspolymerisation mit Ammoniak auf 4 bis 5. Zu der Dispersion fügt man 100 Teile der 17,5 %igen wässrigen Lösung des in Beispiel 1 angegebenen Dicarbonsäuredihydrazid-Gemisches und 0,02 Teile Eisen-II-sulfat. Die Dispersion weist auch nach wochenlanger Lagerung bei Raumtemperatur kein freies Hydrazin auf. Sie eignet sich zum Verfestigen von Faservliesen. Ein aus der Dispersion hergestellter Film nimmt nach 1-tägiger Lagerung in Dimethylformamid 370 % Lösungsmittel auf. Läßt man die Dispersion beim pH von 8 bis 9 verfilmen, so beträgt die Dimethylformamid-Aufnahme 340 %.

25

Beispiel 3

Man arbeitet wie in Beispiel 1 angegeben, polymerisiert aber ein voremulgiertes Gemisch von 385 Teilen 2-Äthylhexylacrylat, 85 Teilen Acrylnitril, 15 Teilen Acrylsäure und 15 Teilen Vinylmethylketon. Zu der erhaltenen Dispersion gibt man 150 Teile einer 10 %igen wässrigen Lösung von Isophthalsäuredihydrazid und 0,1 Teile Kupfersulfat.

35

Der pH-Wert des Gemisches wird mit Ammoniak auf 4 bis 5 gestellt. Die Dispersion zeigt auch nach wochenlanger Lagerung bei Raumtemperatur keinen nennenswerten Gehalt an freiem Hydrazin. Sie kann für die Herstellung von Dis-
5 ~~pensionsklebern verwendet werden.~~ Daraus hergestellte Fil-
me nehmen nach dem Trocknen bei Raumtemperatur und Lage-
rung in Methylformamid 180 % dieses Lösungsmittels auf.

Beispiel 4

10

Wie in Beispiel 1 angegeben, wird eine Dispersion herge-
stellt, bei der man von einem voremulgierten Gemisch von
250 Teilen Isobutylacrylat, 160 Teilen Vinylacetat,
15 Teilen Acrylsäure und 75 Teilen Butandiol-1-acrylat-
15 4-acetylacetat (Wassermenge und Emulgator wie in Bei-
spiel 1) ausgeht. Der Dispersion werden nach dem Abkühlen
150 Teile einer 17,5 %igen wäßrigen Lösung des in Bei-
spiel 1 angegebenen Dicarbonsäuredihydrazid-Gemisches und
0,08 Teile Mangan-II-sulfat zugesetzt. Der pH-Wert der
20 Dispersion wird auf 4 bis 5 gestellt. Die Dispersion kann
bei Raumtemperatur wochenlang gelagert werden, ohne daß
dabei freies Hydrazin austritt. Sie kann als Bindemittel
für den Pigmentdruck in der Textilindustrie verwendet wer-
den und ergibt Filme, die nach dem Trocknen bei Raumtempe-
25 ratur und 1-tägiger Lagerung in Dimethylformamid 670 %
ihres Gewichtes an diesem Lösungsmittel aufnehmen.

Beispiel 5

30 Man arbeitet für die Herstellung der Dispersion wie in Bei-
spiel 1 angegeben, verwendet aber ein voremulgiertes Ge-
misch von 460 Teilen Äthylacrylat, 25 Teilen Acrylsäure
und 15 Teilen Acrolein (Wassermenge und Emulgator wie in
Beispiel 1). Der pH-Wert der Dispersion wird auf 4 bis 5
35 gestellt und 40 Teile einer 15 %igen wäßrigen Lösung von

Äthylendiaminotetraessigsäuretetrahydrazid und 0,06 Teilen Kupfersulfat zugesetzt. Das Gemisch kann für die Zurechtung von Leder verwendet werden. Daraus hergestellte Filme zeigen nach dem Trocknen bei Raumtemperatur und Lagern in Dimethylformamid eine Dimethylformamidaufnahme von 260 % ihres Gewichtes. Wird der pH-Wert des Gemisches vor Herstellung der Filme auf 9 bis 10 gestellt, so beträgt die Dimethylformamidaufnahme daraus hergestellter und bei Raumtemperatur getrockneter Filme nur 180 % ihres Gewichtes.

Beispiel 6

Man arbeitet wie in Beispiel 1 angegeben, setzt jedoch eine in gleicher Weise voremulgierte Monomerenmischung aus 325 Teilen Äthylacrylat, 135 Teilen Methylmethacrylat, 15 Teilen Methacrylsäure und 25 Teilen Vinylmethylketon ein. Zu der erhaltenen Dispersion fügt man 80 Teile einer 17,5 %igen wässrigen Lösung von Adipinsäuredihydrazid und 0,04 Teile Kupfersulfat. In der Dispersion tritt auch nach wochenlanger Lagerung bei Raumtemperatur kein freies Hydrazinauf. Daraus hergestellte Filme nehmen nach dem Trocknen bei Raumtemperatur 315 % ihres Gewichtes in Dimethylformamid auf. Die Dispersion eignet sich für Verfestigung von Faservliesen.

Beispiel 7

In einem mit Rührer, Thermometer und Zulaufgefäßen ausgestatteten Reaktionsgefäß legt man ein Gemisch von 5,7 Teilen einer 35 %igen wässrigen Lösung des Natriumsalzes des in üblicher Weise sulfatierten Umsetzungsproduktes von p-Isocetylphenol mit 25 Mol Äthylenoxid, 2 Teile Kaliumpersulfat und 200 Teile Wasser vor. Hierzu läßt man aus getrennten Zulaufgefäßen innerhalb von 2 1/2 Stunden

(a) ein in 143 Teilen Wasser emulgiertes Gemisch aus 400 Teilen Äthylacrylat, 8 Teilen Acrylsäure und 40 Teilen Dimethylpentenal (Emulgator 17,1 Teile des sulfatierten Isooctylphenol-äthylenoxid-Adduktes) und (b) eine Lösung von 2 Teilen Kaliumpersulfat in 80 Teilen Wasser gleichzeitig bei 85°C zulaufen. Nach Zulaufende hält man die Temperatur des Reaktionsgemisches noch 2 1/2 Stunden bei 85°C und stellt den pH-Wert nach dem Abkühlen auf 4 bis 5. Dann fügt man 160 Teile einer 17,5 %igen wäßrigen Lösung des in Beispiel 1 angegebenen Dicarbonsäuredihydrazid-Gemisches und 0,06 Teile Kupfer-II-sulfat zu. Die erhaltene Dispersion ist bei Raumtemperatur wochenlang lagerfähig, ohne daß dabei freies Hydrazin auftritt. Sie kann für die Zurichtung von Leder verwendet werden. Daraus hergestellte Filme nehmen bei der Lagerung in Dimethylformamid bei Raumtemperatur 730 % ihres Gewichts an diesem Lösungsmittel auf.

Beispiel 8

Man arbeitet wie in Beispiel 1 angegeben, verwendet jedoch ein voremulgiertes Monomerengemisch aus 150 Teilen Styrol, 312,5 Teilen n-Butylacrylat und 37,5 Teilen Dimethylacrolein. Nach dem Abkühlen werden der Dispersion 80 Teile einer 17,5 %igen wäßrigen Lösung des Bernsteinsäuredihydrazids und 0,05 Teile Kobaltsulfat zugegeben. Die Dispersion enthält auch nach wochenlanger Lagerung bei Raumtemperatur kein freies Hydrazin. Sie kann für das Streichen von Papier verwendet werden. Daraus hergestellte Filme zeigen nach dem Trocknen bei Raumtemperatur eine Dimethylformamidaufnahme von 260 % ihres Gewichts.

Beispiel 9

Man arbeitet wie in Beispiel 1 angegeben, geht aber von einem voremulgierten Monorengemisch von 300 Teilen 2-Äthyl-
5 hexylacrylat, 150 Teilen Styrol und 50 Teilen Diaceton-
acrylamid aus. Der pH-Wert der Dispersion wird nach dem Abkühlen auf 4 bis 5 gestellt, 80 Teile einer 17,5 %igen wäßrigen Lösung von Glutarsäuredihydrazid und 0,06 Teile Kupfersulfat zugesetzt. Die erhaltene Dispersion zeigt
10 auch nach wochenlangem Lagern bei Raumtemperatur kein freies Hydrazin. Sie kann für die Verfestigung von Spinnvliesen verwendet werden. Daraus hergestellte Filme zeigen nach dem Trocknen bei Raumtemperatur und im Lagern in Dimethylformamid eine Aufnahme an diesem Lösungsmittel
15 von 110 % ihres Gewichtes.

Beispiel 10

In einem mit Rührwerk, Thermometer und Zulaufgefäßen versehenen Reaktionsgefäß legt man ein Gemisch aus 170 Teilen
20 Wasser, 5,7 Teilen einer 35 %igen wäßrigen Lösung des Natriumsalzes des sulfatierten Umsetzungsproduktes von p-Isooctylphenol mit 25 Mol Äthylenoxid und 2 Teile Kaliumpersulfat vor. In die auf 85°C erwärmte Vorlage gibt man
25 aus getrennten Gefäßen gleichzeitig innerhalb von 2 1/2 Stunden (a) ein Gemisch von 240 Teilen Methylacrylat, 112 Teilen Styrol, 8 Teilen Methacrylsäure und 40 Teilen Zimtaldehyd, das in 17,2 Teilen der 35 %igen Emulgatorlösung emulgiert ist und (b) eine Lösung von 2 Teilen Kaliumpersulfat in 80 Teilen Wasser. Nach Zulaufende läßt man
30 noch 2 1/2 Stunden bei 90°C nachreagieren. Man kühlt dann ab, stellt den pH-Wert auf 4 bis 5 und fügt 140 Teile einer 17,5 %igen wäßrigen Lösung von Glutarsäuredihydrazid und 0,04 Teile Kupfersulfat zu. Die erhaltene Dispersion
35 ist wochenlang bei Raumtemperatur lagerbar, ohne daß dabei

freies Hydrazin auftritt. Sie kann als Rohstoff für Haftkleber verwendet werden. Daraus hergestellte Filme zeigen nach dem Trocknen bei Raumtemperatur und Lagerung in Dimethylformamid eine Aufnahme an diesem Lösungsmittel von 5 900-% ihres Gewichts.

Beispiel 11

Man arbeitet wie in Beispiel 1 angegeben, legt aber 153,6
10 Teile Wasser und 7,14 Teile der in Beispiel 1 genannten 35 %igen Emulgatorlösung vor. 390 Teile Vinylpropionat, 75 Teile t-Butylacrylat und 7 Teile 3-Acrylamidomethylanisaldehyd werden mit 5 Teilen Umsetzungsproduktes von p-n-Octylphenol mit 20 Mol Äthylenoxid und 64,3 Teilen
15 einer 35 %igen wäßrigen Lösung des Natriumsalzes eines sulfatierten Umsetzungsproduktes von Isooctylphenol mit 25 Mol Äthylenoxid in 200 Teilen Wasser emulgiert. Als Initiatorlösung verwendet man 2,5 Teile Kaliumpersulfat in 100 Teilen Wasser. Der pH-Wert wird mit Ammoniak auf 6
20 eingestellt. Zu der Dispersion fügt man eine wäßrige Aufschlammung von 22,8 Teilen Hexamethylen-bis-semicarbazid und 0,075 Teilen Vanadiumnitrat ($V(NO_3)_3$). Die Dispersion weist auch nach wochenlanger Lagerung kein freies Hydrazin auf. Ein aus der Dispersion hergestellter Film
25 nimmt nach 1-tägiger Lagerung in Dimethylformamid 280 % Lösungsmittel auf.

Beispiel 12

30 In einem mit Rührwerk, Thermometer und Zulaufgefäßen ausgestatteten Autoklaven werden 2 219 Teile Wasser, 10 % der Monomerenemulsion und 10 % der Initiatorlösung vorgelegt. Die Monomerenemulsion enthält 3 750 Teile Butadien, 5 250 Teile Styrol, 2 500 Teile n-Butylacrylat und
35 1 000 Teile Acrylamidopivalinaldehyd, emulgiert mit

469 Teilen einer 40 %igen wäßrigen Lösung von Laurylsulfat.
Die Initiatorlösung enthält 125 Teile Kaliumpersulfat in
5 000 Teilen Wasser. Die Vorlage wird auf 30°C aufgeheizt.
Im Verlauf von 4 Stunden werden die Zuläufe in den Reak-
tor kontinuierlich eingetragen, anschließend wird die Re-
aktionsmischung noch 3 Stunden nachpolymerisiert, dann
wird abgekühlt, entspannt und die Dispersion abgelassen.
Der pH-Wert wird mit Ammoniak auf 8 gestellt. In der Dis-
persion werden 313 Teile Kohlensäurebischydroxid und 5,3 Teil-
e Zinksulfat eingerührt. In der Dispersion kann auch nach
wochenlanger Lagerung bei Raumtemperatur kein freies Hy-
drazin nachgewiesen werden. Die Dispersion ist geeignet
zur Verfestigung von Vliesstoffen. Ein aus ihr hergestell-
ter Film nimmt nach 1-tägiger Lagerung in Dimethylform-
amid 350 % Lösungsmittel auf.

Beispiel 13

Man arbeitet wie in Beispiel 12. Emulgiert werden 7 500
Teile Vinylchlorid, 3 125 Teile Iso-Butylacrylat und
1 875 Teile Formylstyrol mit 625 Teilen einer 40 %igen
wäßrigen Laurylsulfatlösung in 5 000 Teilen Wasser. Nach
Beendigung der Polymerisation wird der pH-Wert mit Ammo-
niak auf 7 gestellt. Ferner werden 1 659 Teile Oxalsäure-
dihydrazid und 45,3 Teile Zinksulfat eingerührt. Auch nach
wochenlanger Lagerung bei Raumtemperatur kann kein freies
Hydrazin nachgewiesen werden. Ein aus der Dispersion her-
gestellter Film nimmt nach 1-tägiger Lagerung in Dimethyl-
formamid 180 % Lösungsmittel auf.

Beispiel 14

Man arbeitet wie in Beispiel 12 angegeben. Emulgiert werden
10 500 Teile Vinylidenchlorid, 625 Teile Methylacrylat,
5 125 Teile Acrylsäure und 1 250 Teile Acetonylacrylat mit
625 Teilen einer 40 %igen wäßrigen Laurylsulfatlösung in
5 000 Teilen Wasser. Nach Beendigung der Polymerisation
wird der pH-Wert mit Ammoniak auf 7 gestellt. Anschließend
werden 47 Teile Toluylen-bis-semicarbazid und 0,28 Teile
10 Chromsulfat eingerührt. Die Dispersion ist geeignet zur
Beschichtung von Papier. Auch nach wochenlanger Lagerung
bei Raumtemperatur kann kein freies Hydrazin nachgewiesen
werden. Ein aus der Dispersion hergestellter Film nimmt
nach 1-tätiger Lagerung in Dimethylformamid 540 % Lösungs-
15 mittel auf.

Beispiel 15

In einem Autoklaven mit Rührer und Temperaturregelung wer-
20 den 1 000 Teile Vinylacetat, 400 Teile Polyvinylalkohol
(88 %ig verseift, Viskosität der 40 %igen Lösung 25 mPa.s),
200 Teile eines mit 20 Mol Äthylenoxid äthoxylierten
Nonylphenols, 20 Teile Natriumacetat und 6 500 Teile Wasser
vorgelegt. Dann wird auf 55°C aufgeheizt. Äthylen wird bis
25 zu einem Druck von 40 bar aufgepreßt. Dieser Druck wird
anschließend während der Polymerisation aufrechterhalten.
Die Polymerisation wird gestartet mit einer Lösung von
40 Teilen Kaliumpersulfat und 2 000 Teilen Wasser und 40
Teilen Natriumhydrogensulfit in 2 000 Teilen Wasser. Beide
30 Zuläufe werden getrennt im Verlauf von 4 Stunden zugefah-
ren. Außerdem wird eine Mischung aus 7 000 Teilen Vinyl-
acetat und 500 Teilen Acryloxypivalinaldehyd kontinuier-
lich im Verlauf von 3 Stunden in den Autoklaven einge-
bracht. Anschließend wird 1 Stunden bei 55°C nachpolymeri-
35 siert. Der Reaktor wird gekühlt, entspannt und die Disper-

sion abgelassen. Die Analyse ergibt einen Äthylengehalt von 15 %. In die Dispersion werden 250 Teile Bis-semicarbazid der Formel $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\underset{\text{O}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{NH}-\text{C}-\text{NH}-\text{NH}_2$ und 2,75 Teile Chrom-

5 sulfat eingerührt. Die Dispersion ist für die Oberflächenbeschichtung von Leder geeignet. Auch nach wochenlanger Lagerung kann kein freies Hydrazin nachgewiesen werden. Ein aus der Dispersion hergestellter Film nimmt nach 1-tägiger Lagerung in Dimethylformamid 620 % Lösungsmittel
10 auf.

15

20

25

30

35

Patentansprüche

1. WäBrige Dispersionen von Carbonylgruppen aufweisenden Copolymerisaten, die je Mol Carbonylgruppe 0,02 bis 1 Mol organische Hydrazinderivate mit mindestens 2 Hydrazinresten enthalten, gekennzeichnet durch einen Gehalt an 0,0002 bis 0,02 Mol, bezogen auf 1 Mol der Hydrazinderivate, an Schwermetallionen.
2. WäBrige Dispersionen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Hydrazinderivate 2 bis 10 C-Atome enthaltende aliphatische Dicarbonsäuredihydrazide enthalten.
3. WäBrige Dispersionen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Hydrazinderivate Bis-semicarbazide enthalten.
4. WäBrige Dispersionen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Schwermetallionen in Form wasserlöslicher Salze des Kupfers, Eisens, Chroms, Mangans, Vanadiums, Cobalts und/oder Nickels enthalten.
5. WäBrige Dispersionen gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie, bezogen auf 1 Mol Dicarbonsäuredihydrazid, 0,0002 bis 0,02 Mol Kupfer-, Eisen-, Mangan-, Vanadium-, Zink-, Blei- und/oder Cobaltionen enthalten.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0003516
Nummer der Anmeldung

EP 79 10 0168

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ²)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>GB - A - 726 463</u> (FIRESTONE)		C 08 L 101/06
A	<u>GB - A - 654 856</u> (GENERAL ANILIN)		C 08 L 29/12
A	<u>US - A - 4 016 127</u> (BJORN E. LARSON)		C 14 C 11/00
A	<u>US - A - 2 876 211</u> (MARTIN E. CUPERY)		
A	<u>FR - A - 1 411 539</u> (BASF)		

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ²)
			C 08 L 101/06 25/08 29/12 31/04 33/-- C 09 D 3/727 3/74 3/80 C 08 F 8/48
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
<input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		03-05-1979	GIRARD

EPA form 1503.1 06.78

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.